

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-198058

(43)Date of publication of application : 17.07.1992

(51)Int.Cl.

C04B 35/04

(21)Application number : 02-332575

(71)Applicant : UBE CHEM IND CO LTD

NIPPON STEEL CORP

KUROSAKI REFRACT CO LTD

HARIMA CERAMIC CO LTD

(22)Date of filing : 28.11.1990

(72)Inventor : KANEYASU AKIRA

YAOI HIDEO

SUEKAWA YUKIHIRO

MATSUMOTO OSAMI

(54) MAGNESIA CLINKER AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnesia clinker having improved digestion resistance, slag dissolution resistance, slag permeation resistance and spalling resistance by mixing cake-like or powdery $Mg(OH)_2$, powdery zircon or ZrO_2 and silica, molding the mixture, and subsequently burning the molded product.

CONSTITUTION: An aqueous slurry containing 65wt.% (converted into MgO) of cake-like or powdery $Mg(OH)_2$, 2.6-20wt.% (converted into ZrO_2) of powdery zircon or ZrO_2 having an average particle size of $\leq 55\mu m$, 1.3-10wt.% of SiO_2 , ≤ 2 wt.% of CaO , ≤ 0.5 wt.% of Fe_2O_3 and ≤ 1 wt.% of Al_2O_3 is filtered and dehydrated, followed by drying and molding the obtained cake. Or a mixture of powdery active MgO , powdery ZrO_2 , and silica is molded. The molded product is burned at 1500-1850°C to obtain a magnesia clinker containing percales as a main component and cubic zirconia and forsterite as sub-components and having an apparent porosity of $\leq 7\%$ and a bulk density of $\leq 3.2g/cm^3$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平4-198058

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月17日

C 04 B 35/04

B
C8924-4G
8924-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 マグネシアクリンカー及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-332575

⑰ 出 願 平2(1990)11月28日

⑱ 発 明 者 兼 安 彰

山口県宇部市大字小串1985番地 宇部化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 八 百 井 英 雄

愛知県東海市東海町5丁目3番地 新日本製鐵株式会社名
古屋製鐵所内

⑳ 出 願 人 宇部化学工業株式会社

山口県宇部市大字小串1985番地

㉑ 出 願 人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉒ 出 願 人 黒崎窯業株式会社

福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号

㉓ 出 願 人 ハリマセラミックス株式
会社

兵庫県高砂市荒井町新浜1丁目3番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

マグネシアクリンカー及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. それぞれ酸化物換算で、65～96重量%のMgO、2.6～20重量%のZrO₂、1.3～10重量%のSiO₂、2重量%以下のCaO、0.5重量%以下のFe₂O₃、及び1重量%以下のAl₂O₃からなる化学組成を有し、ペリクレースを主成分とし立方晶ジルコニア及びフォルステライトを副成分とする鉱物組成を有し、見掛気孔率が7%以下で、嵩密度が3.2g/cm³以上であることを特徴とするマグネシアクリンカー。

2. マグネシウム源としてのケーキ状乃至粉末状の水酸化マグネシウムと、粉末状のジルコン又は酸化ジルコニウム及びシリカの混合物とを含む混合物であって、それぞれ酸化物換算で、65～96重量%のMgO、2.6～20重量%のZrO₂、1.3～10重量%のSiO₂、

2重量%以下のCaO、0.5重量%以下のFe₂O₃、及び1重量%以下のAl₂O₃からなる化学組成を有する混合物の水性スラリーを濾別脱水し、得られたケーキを乾燥した後成形し、又は粉末状の活性酸化マグネシウムと粉末状のジルコン又は酸化ジルコニウム及びシリカの混合物とを均一に混合した後成形し、得られた成形物を1500～1850℃の温度で焼成することを特徴とする、ペリクレースを主成分とし立方晶ジルコニア及びフォルステライトを副成分とする鉱物組成を有し、見掛気孔率が7%以下で、嵩密度が3.2g/cm³以上であるマグネシアクリンカーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はマグネシアクリンカー及びその製造方法に関し、特に熔融金属用塩基性耐火物の原料として有用であるマグネシアクリンカー及びその製造方法に関する。

〔発明の背景〕

最近の製鋼技術の進歩に伴ない、製鋼炉に使用される耐火物として、過酷な条件下で優れた耐食性〔耐スラグ溶損性及び耐スラグ浸透（侵潤）性〕を有する耐火物が要求されている。また、省エネルギー及び省力の面から、定形耐火物よりも不定形耐火物の方が需要が大きくなってきた。特に、連続鋳造法で使用される取鍋やタンディッシュ等においては、不定形耐火物の割合が増大している。

取鍋においては、従来の酸性耐火物であるシャモット質やロウ石質のれんがからジルコン質耐火物へ移行し、更に鋼のクリーンスチール化のために中性乃至塩基性の耐火物に変わる傾向にある。

塩基性耐火物の主要原料であるマグネシアクリンカーは、主要鉱物のペリクレーズが高融点（約2830℃）であり、且つ塩基性スラグに対して優れた耐浸食性を有することが知られており、転炉等操業条件の厳しい製鋼工程における内張り炉材として使用されている。しかしながら、マグネシアクリンカーは、比較的熱膨張率が大きいと

よっては、耐火物へのスラグの浸透を十分抑制することはできなかった。

また、マグネシアクリンカーに熱膨張率が低いジルコニアを含有させた耐火物が提案されている。例えば特公昭60-44262号公報には、MgOの含有率が95%以上であり、ZrO₂の含有率が0.05~2.0%であり、SiO₂の含有率が0.2~1.0%であり、酸化ジルコニウムを含有する鉱物のマトリックスがマグネシア結晶を包みこんでいる構造のマグネシアクリンカーが開示されている。しかしながら、このマグネシアクリンカーは耐構造スポーリング性において必ずしも十分な性質を示さない。

また、特開昭62-275055号公報には、MgO+ZrO₂ 98%以上、MgO 68~93%、ZrO₂ 5~30%、SiO₂ 0.5%以下であるマグネシアクリンカーが開示されている。しかしながら、このマグネシアクリンカーも耐構造スポーリング性において必ずしも満足されるものではない。

か、また粒界部へのスラグの浸透等により耐スポーリング性が劣るという欠点を有している。マグネシアクリンカーの耐スポーリング性を改良するために、グラファイトを10~20%配合したマグネシアカーボン質耐火れんがが開発されているが、マグネシアカーボン質の不定形耐火物は現在未だ得られていない。

また、マグネシアクリンカーは耐消化性が劣るという問題点もある。即ち、マグネシアクリンカーを流し込み材のような不定形耐火物として使用する場合、MgOが添加される水と反応して水酸化マグネシウムになり、この水酸化物が体積膨張を起こしクラックが発生して崩落したり、実使用時の温度上昇に伴ない分解により内部圧力が上昇して爆裂崩壊するという問題点もある。従って、マグネシアクリンカーの耐消化性を向上させる必要がある。

マグネシアクリンカーの耐消化性を改善する目的で、MgOにSiO₂やFe₂O₃を添加することが提案されているが、これらの物質の添加に

加えて、先行技術として特開昭51-34911号公報及び特開昭60-11263号公報に記載された耐火物がある。特開昭51-34911号公報には、MgO含有量85~95重量%とし、水酸化マグネシウムスラリー、石灰生成材料及びジルコンを混合し、混合物をか焼し、ついで死焼し、クリンカーの構成鉱物がペリクレーズ、カルシウムジルコネート及びダイカルシウムシリケートから構成されるマグネシアクリンカーである。この公報の記載から判断すると、このマグネシアクリンカーはCaO/SiO₂比が1.5以上のマグネシアクリンカーであり、CaO/SiO₂比が1以下である本発明のマグネシアクリンカーとは鉱物組成が異なり、全く異なるマグネシアクリンカーであり、耐消化性及び耐スラグ溶損性において、本発明のマグネシアクリンカーとは顕著に相違している。更に、特開昭60-11263号公報に記載の発明は、低熱伝導率の耐火物を提供することを目的としており、化学組成上ジルコン20~65重量%及びMgO 80~

35重量%から構成されており、低熱伝導率化を行なうために、ある程度気孔を有する方がよいとの思想から、この耐火物の焼結性は見掛気孔率が15%以上、嵩密度(かさ比重)が 3.0 g/cm^3 程度であり、本発明のマグネシアクリンカーとは大幅に焼結性(見掛気孔率及び嵩密度)が劣り、耐食性において十分な効果を示さない。

本発明者等はマグネシアクリンカーの耐スポーリング性の改善について研究した結果、 MgO 、 ZrO_2 及び SiO_2 を特定範囲の量で含有し、ペリクレースを主成分とし立方晶ジルコニア及びフォルステライトを副成分とする鉱物組成を有するマグネシアクリンカーが、優れた耐消化性、耐スラグ溶損性及び耐スポーリング性を有しており、製鋼用耐火物原料として有用であることを見出し本発明に到達した。

[発明の目的]

本発明の目的は、製鋼用塩基性耐火物原料として有用である優れた耐消化性、耐スラグ溶損性、耐スラグ浸透性及び耐スポーリング性を有するマ

Fe_2O_3 、及び1重量%以下の Al_2O_3 からなる化学組成を有する混合物の水性スラリーを濾別脱水し、得られたケーキを乾燥した後成形し、又は粉末状の活性酸化マグネシウムと粉末状のジルコン又は酸化ジルコニウム及びシリカの混合物とを均一に混合した後成形し、得られた成形物を $1500\sim 1850^\circ\text{C}$ の温度で焼成することを特徴とする、ペリクレースを主成分とし立方晶ジルコニア及びフォルステライトを副成分とする鉱物組成を有し、見掛気孔率が7%以下で、嵩密度が 3.2 g/cm^3 以上であるマグネシアクリンカーの製造方法である。

本発明の好適な実施態様は下記の通りである。

(1) 上記化学組成が、夫々酸化物換算で、75~95重量%の MgO 、3.0~15重量%の ZrO_2 、1.5~7.0重量%の SiO_2 、1.5重量%以下の CaO 、0.2重量%以下の Fe_2O_3 、及び0.5重量%以下の Al_2O_3 からなることを特徴とする、上記マグネシアクリンカー及びその製造方法。

グネシアクリンカー及びその製造方法を提供することにある。

[発明の要旨]

本発明は、それぞれ酸化物換算で65~96重量%の MgO 、2.6~20重量%の ZrO_2 、1.3~10重量%の SiO_2 、2重量%以下の CaO 、0.5重量%以下の Fe_2O_3 、及び1重量%以下の Al_2O_3 からなる化学組成を有し、ペリクレースを主成分とし立方晶ジルコニア及びフォルステライトを副成分とする鉱物組成を有し、見掛気孔率が7%以下で、嵩密度が 3.2 g/cm^3 以上であることを特徴とするマグネシアクリンカーである。

他の本発明は、マグネシウム源としてのケーキ状乃至粉末状の水酸化マグネシウムと、粉末状のジルコン又は酸化ジルコニウム及びシリカの混合物とを含む混合物であって、それぞれ酸化物換算で、65~96重量%の MgO 、2.6~20重量%の ZrO_2 、1.3~10重量%の SiO_2 、2重量%以下の CaO 、0.5重量%以下の

(2) 上記マグネシアクリンカーが、ペリクレース56~94.3重量%、立方晶ジルコニア2.6~20重量%及びフォルステライト3~24重量%からなる鉱物組成を有することを特徴とする、上記マグネシアクリンカー及びその製造方法。

(3) 上記マグネシアクリンカーが、2%以下の見掛気孔率、 3.35 g/cm^3 以上の嵩密度、及び好ましくは $45\mu\text{m}$ 以上のペリクレース結晶の平均粒径値を有することを特徴とする上記マグネシアクリンカー及びその製造方法。

(4) 上記マグネシウム源が、粉末状の水酸化マグネシウムであることを特徴とする上記マグネシアクリンカー及びその製造方法。

(5) 上記原料のジルコンが、 $55\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有する粉末状のジルコンであることを特徴とする上記マグネシアクリンカーの製造方法。

(6) 上記焼成温度が $1600\sim 1800^\circ\text{C}$ であることを特徴とする上記マグネシアクリンカーの製造方法。

[発明の詳細な記述]

本発明のマグネシアクリンカーは、それぞれ酸化物換算で、65～96重量%の MgO 、2.6～20重量%の ZrO_2 、1.3～10重量%の SiO_2 、2重量%以下の CaO 、0.5重量%以下の Fe_2O_3 及び1重量%以下の Al_2O_3 からなる化学組成を有し、ペリクレーズ(MgO)を主成分とし立方晶ジルコニア(ZrO_2)及びフォルステライト(Mg_2SiO_4)を副成分とする鉱物組成を有し、見掛気孔率が7%以下で、嵩密度が $3.2g/cm^3$ 以上であるマグネシアクリンカーである。

本発明のマグネシアクリンカーの化学組成は、夫々酸化物換算で、75～95重量%の MgO 、3.5～15重量%の ZrO_2 、1.5～7.0重量%の SiO_2 、1.5重量%以下の CaO 、0.2重量%以下の Fe_2O_3 、及び0.5重量%以下の Al_2O_3 からなることが好ましい。

上記化学組成で、 MgO の含有量が上記範囲よりも大きいとマグネシアクリンカーの耐消化性が低下し、上記範囲よりも小さいとマグネシアクリン

カーは従来のマグネシアクリンカーの焼成温度より、幾分低温においても高焼結性を示すが、焼成温度が低い場合、ペリクレーズ結晶の大きさが小さく、実使用上耐スラグ溶損性が問題となる。このため、本発明のマグネシアクリンカーのペリクレーズ平均結晶粒径値は、 $45\mu m$ 以上であることが好ましい。

本発明のマグネシアクリンカーにおいては、この大きなペリクレーズ結晶の粒界部に立方晶ジルコニア及びフォルステライト結晶が均質に分散分布した微構造を有しており、そのために本発明のマグネシアクリンカーは、耐火物原料、特に不定形耐火物原料として優れた耐スポーリング性と耐消化性を示す。

更に、本発明のマグネシアクリンカーは、見掛気孔率が2%以下で、嵩密度が $3.35g/cm^3$ 以上であることが好ましい。

ンカーの見掛気孔率が増大すると共に耐スラグ浸食性が悪くなる。

上記化学組成で、 ZrO_2 又は SiO_2 の含有量が上記範囲よりも多くなると、マグネシアクリンカー中のペリクレーズ結晶の粒界部にあるマトリックスの量が増加し、そのためにマグネシアクリンカーの製造中にペリクレーズ結晶の成長が抑制されてペリクレーズ結晶の平均粒径が小さくなり、マグネシアクリンカーの見掛気孔率が増大し耐スラグ溶損性が劣る。また、 ZrO_2 又は SiO_2 の含有量が上記範囲よりも少なくなると、マグネシアクリンカーの耐消化性、耐スラグ浸透(浸潤)性及び耐スポーリング性が劣る。

また、 MgO 、 ZrO_2 及び SiO_2 以外の成分はできるだけ少ないことが好ましい。 MgO 、 ZrO_2 及び SiO_2 以外の成分の含有量が大き過ぎると、マグネシアクリンカーの耐食性が劣ることになる。

また、本発明のマグネシアクリンカーの鉱物組成は、ペリクレーズ56～94.3重量%、立方

晶ジルコニア2.6～20重量%及びフォルステライト3～24重量%からなることが好ましい。ペリクレーズ結晶は、結晶が大きいほど耐スラグ溶損性に効果がある。本発明のマグネシアクリンカーは従来のマグネシアクリンカーの焼成温度より、幾分低温においても高焼結性を示すが、焼成温度が低い場合、ペリクレーズ結晶の大きさが小さく、実使用上耐スラグ溶損性が問題となる。このため、本発明のマグネシアクリンカーのペリクレーズ平均結晶粒径値は、 $45\mu m$ 以上であることが好ましい。

本発明のマグネシアクリンカーは、前記のような本発明の製造方法によって製造することができる。

本発明の製造方法において、原料のマグネシウム源としては、天然に産するマグネサイトやブルーサイト、合成水酸化マグネシウム及び酸化マグネシウムの何れであってもよい。この合成水酸化マグネシウムとしては、例えば、海水、苦汁、かん水などのマグネシウム含有水溶液に、石灰乳のようなアルカリ性物質を添加し反応させて得られる水酸化マグネシウムを挙げることができる。また、酸化マグネシウムとしては、天然に産出するマグネサイトやブルーサイト、水酸化マグネシウム

ムなどの焼物などのような活性酸化マグネシウムを挙げることができる。マグネシウム源として特に好ましいものは水酸化マグネシウムであり、これを使用することによって見掛け孔率が小さく、優れた耐消化性、耐スラグ溶損性及び耐スボーリング性を有するマグネシアクリンカーを容易に得ることができる。特に、 CaO は、 ZrO_2 及び SiO_2 成分と反応して低熔融化合物を生成し、マグネシアクリンカーを製造する際の焼成時に焼結困難の原因となったり、マグネシアクリンカーの耐食性に悪影響を及ぼすので、 CaO 含有量のできるだけ少ない水酸化マグネシウムを使用することが好ましい。

本発明の製造方法における原料のジルコン（組成： ZrSiO_4 ）としては、天然に産するものを使用することができる。マグネシアクリンカーにおいて、ペリクレーズ結晶の粒界部に立方晶ジルコニア及びフォルステライト結晶を均質に分散分布させるために、マグネシウム化合物との均質な混合が可能ないように、ジルコンはできるだけ粒

性スラリーを調製することが、工業的に便利である。マグネシウム源として活性酸化マグネシウムを使用する場合は、スラリーを調製することなく粉末状の活性酸化マグネシウムと粉末状のジルコンとを均一に混合するだけでもよい。

上記マグネシウム源とジルコンを含む混合物中の化学組成は、夫々酸化物換算で、65～96重量%、好ましくは75～95重量%の MgO 、2.6～20重量%、好ましくは3.0～15重量%の ZrO_2 、1.3～10重量%、好ましくは1.5～7.0重量%の SiO_2 、2重量%以下、好ましくは1.5重量%以下の CaO 、0.5重量%以下、好ましくは0.2重量%以下の Fe_2O_3 及び1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下の Al_2O_3 からなる組成である。 CaO 、 Fe_2O_3 及び Al_2O_3 の含有量が上記の範囲内になるように、使用するマグネシウム源及びジルコンの純度を制御することが必要である。

上記スラリー中の固体の濃度は特に限定され

度の小さいものであることが好ましく、特に平均粒径値が $55\mu\text{m}$ 以下である粉末であることが好ましい。このような粉末状のジルコンは機械的粉砕により容易に得ることができる。

本発明の製造方法においては、上記ジルコンの代わりに、酸化ジルコニウムとシリカ（特に非晶質のシリカが好ましい）との混合物を使用してもよい。

本発明の製造方法においては、先ず、前記のようなマグネシウム源と前記のようなジルコンとを含む混合物の水性スラリーを調製する。このスラリーの調製は、例えば、マグネシウム源とジルコンとの混合物を水中に分散させる方法、マグネシウム源のスラリーにジルコンを混合する方法などの方法によって行なうことができる。マグネシウム源として水酸化マグネシウムを使用する場合は、水酸化マグネシウムは一般にその製造過程で水性スラリーとして得られるので、この水酸化マグネシウムの水性スラリーにジルコンを混合させてマグネシウム源とジルコンとを含む混合物の水

ず、マグネシウム源とジルコンとの均一な混合が可能であるような濃度であればよい。一般的に、20～75重量%の固体濃度が適当である。

本発明の製造方法において、次に、上記水性スラリーを濾別脱水してケーキを得、このケーキを好ましくは3～20重量%の水分含有率になるまで乾燥する。得られた乾燥物を、造粒、押出し成形、加圧成形などによって成形物に成形する。特に、 $100\sim6000\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成形することが好ましい。この際、乾燥物にバインダーとして硫酸マグネシウム、塩化マグネシウムなどの水溶液を添加してもよい。粉末状の活性酸化マグネシウムと粉末状のジルコンとの混合物を使用した場合は、この混合物を上記乾燥物と同様にして成形することができる。

上記ジルコンの代わりに、酸化ジルコニウムとシリカとの混合物を使用する場合も同様に行なうことができる。

上記のようにして得られた成形物をそのままか又は適当な大きさに破砕して、例えばロータリー

キルンを使用して、1500～1850℃、好ましくは1600～1800℃の温度で焼成することによって、本発明のマグネシアクリンカーを製造することができる。焼成温度が上記範囲よりも低いとマグネシアクリンカーを含有する耐火物の加熱時の容積安定性が低下し、上記範囲よりも高いと焼結が困難となる。

本発明のマグネシアクリンカーは、前記のような性状を有しているので、優れた耐消化性、耐スラグ溶損性、耐スラグ浸透（侵潤）性及び耐スポーリング性を有しており、製鋼用塩基性耐火物の原料として有用である。

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【実施例1】

海水から製造した水酸化マグネシウム水性スラリー（固形分：29重量％、化学組成：灼熱基準の重量％で表わして、 $MgO = 98.5\%$ 、 $CaO = 0.87\%$ 、 $SiO_2 = 0.14\%$ 、その他の酸化物 = 0.52% ）に、ジルコン粉末

例1におけると同様にしてマグネシアクリンカーを製造した。

得られたマグネシアクリンカーの、化学組成、見掛気孔率、嵩密度、ペリクレーズ結晶の平均粒径値、耐消化性、耐スラグ浸食性、耐スポーリング性及び鉱物組成を、下記の試験方法により測定した。その結果を第1表に示す。

【実施例3】

ジルコン粉末の添加量を、水酸化マグネシウムの MgO に対して20重量％に変えた他は、実施例1におけると同様にしてマグネシアクリンカーを製造した。

得られたマグネシアクリンカーの、化学組成、見掛気孔率、嵩密度、ペリクレーズ結晶の平均粒径値、耐消化性、耐スラグ浸食性、耐スポーリング性及び鉱物組成を、下記の試験方法により測定した。その結果を第1表に示す。

【実施例4】

ジルコン粉末の代わりに、 ZrO_2 源としての酸化ジルコニウムと SiO_2 源としての非晶質シ

（平均粒径 = $11.6\mu m$ 、化学組成：灼熱基準の重量％で表わして、 $ZrO_2 = 66.2\%$ 、 $SiO_2 = 32.8\%$ 、その他の成分 = 0.72% ）を、水酸化マグネシウムの MgO に対して5重量％添加し、均一になるように十分混合した。得られた混合物スラリーを濾過脱水し、ケーキを乾燥器内で110℃で水分含有率が7重量％になるまで乾燥した。得られた乾燥物を、圧力1000 kg/cm^2 で加圧成形して、直径10mm×長さ20mmのブリケットにし、このブリケットをロータリーキルンで1700℃の温度で1時間焼成して、マグネシアクリンカーを製造した。

得られたマグネシアクリンカーの、化学組成、見掛気孔率、嵩密度、ペリクレーズ結晶の平均粒径値、耐消化性、耐スラグ浸食性、耐スポーリング性及び鉱物組成を、下記の試験方法により測定した。その結果を第1表に示す。

【実施例2】

ジルコン粉末の添加量を、水酸化マグネシウムの MgO に対して10重量％に変えた他は、実施

例1との混合物を使用して、水酸化マグネシウムの MgO に対して、 ZrO_2 10重量％及び SiO_2 3重量％を添加した他は、実施例1におけると同様にしてマグネシアクリンカーを製造した。

得られたマグネシアクリンカーの、化学組成、見掛気孔率、嵩密度、ペリクレーズ結晶の平均粒径値、耐消化性、耐スラグ浸食性、耐スポーリング性及び鉱物組成を、下記の試験方法により測定した。その結果を第1表に示す。

【実施例5】

天然産マグネサイト鉱石

—（固形分：29重量％、

天然産マグネサイト鉱石（化学組成：灼熱基準の重量％で表わして、 $MgO = 97.8\%$ 、 $CaO = 1.48\%$ 、 $SiO_2 = 0.32\%$ 、 $Fe_2O_3 = 0.22\%$ 、 $Al_2O_3 = 0.08\%$ 、 $B_2O_3 = 0.02\%$ ）を1000℃の温度で焼して活性酸化マグネシウムとし、これに実施例1で使用したジルコン粉末を、活性酸化マグ

ネシウム(MgO)に対して10重量%添加し、振動ボールミル内で均一に混合し、この混合物を成形圧2000 kg/cm²で加圧成形して、直径10 mm×長さ20 mmのブリケットにし、このブリケットをロータリーキルンで1700℃の温度で1時間焼成して、マグネシアクリンカーを製造した。

得られたマグネシアクリンカーの、化学組成、見掛け気孔率、嵩密度、ペリクレーズ結晶の平均粒径、耐消化性、耐スラグ浸食性、耐スポーリング性及び鉱物組成を、下記の試験方法により測定した。その結果を第1表に示す。

〔比較例1〕

ジルコン粉末の添加量を、水酸化マグネシウムのMgOに対して40重量%に変えた他は、実施例1におけると同様にしてマグネシアクリンカーを製造した。

得られたマグネシアクリンカーの、化学組成、見掛け気孔率、嵩密度、ペリクレーズ結晶の平均粒径、耐消化性、耐スラグ浸食性、耐スポーリング

成して、マグネシアクリンカーを製造した。

得られたマグネシアクリンカーの、化学組成、見掛け気孔率、嵩密度、ペリクレーズ結晶の平均粒径、耐消化性、耐スラグ浸食性、耐スポーリング性及び鉱物組成を、下記の試験方法により測定した。その結果を第1表に示す。

〔試験方法I〕

化学組成

日本学術振興会第124委員会試験法分科会において決定された「学振法 マグネシアクリンカーの化学分析法」(1981年版 耐火物手帳参照)に準じて行なった。

見掛け気孔率

日本学術振興会第124委員会試験法分科会において決定された「学振法2 マグネシアクリンカーの見掛け気孔率、見掛け比重及びかさ比重の測定方法」(1981年版 耐火物手帳参照)に準じて行なった。

嵩密度

日本学術振興会第124委員会試験法分科会に

性及び鉱物組成を、下記の試験方法により測定した。その結果を第1表に示す。

〔比較例2〕

ジルコン粉末の代わりに非晶質シリカを、マグネシアクリンカー中のSiO₂含有量が3%になるように添加した他は、実施例1におけると同様にしてマグネシアクリンカーを製造した。

得られたマグネシアクリンカーの、化学組成、見掛け気孔率、嵩密度、ペリクレーズ結晶の平均粒径、耐消化性、耐スラグ浸食性、耐スポーリング性及び鉱物組成を、下記の試験方法により測定した。その結果を第1表に示す。

〔比較例3〕

比較例2で得たマグネシアクリンカーに、実施例1で使用したジルコン粉末を10重量%添加し、バインダーとして28°Beの硫酸マグネシウム水溶液を6重量%添加し、成形圧2000 kg/cm²で加圧成形して、直径10 mm×長さ20 mmのブリケットにし、このブリケットをロータリーキルンで1700℃の温度で1時間焼

おいて決定された「学振法2 マグネシアクリンカーの見掛け気孔率、見掛け比重及びかさ比重の測定方法」(1981年版 耐火物手帳参照)に準じて行なった。

なお、嵩密度は下記の計算式により求めた。

$$\text{嵩密度} = \frac{W_1}{W_2 - W_1} \times S$$

(但し、W₁ = 試料クリンカーの乾燥重量(g))

W₂ = 白灯油で飽和した試料の白灯油中の重量(g)

W₃ = 白灯油で飽和した試料の重量(g)

S = 測定温度における白灯油の密度(g/cm³)

ペリクレーズ結晶の平均粒径

Fullman法(Journal of Metals, 447, (1953))に準じ、試料研磨面を撮影した写真上で各ペリクレーズ結晶を50個以上読み取り、その平均値を1.57倍してペリクレーズ結晶の平均粒径とし

た。

耐消化性

日本学術振興会第124委員会試験法分科会において決定された「学振法 マグネシアクリンカーの消化性試験方法」(1981年版 耐火物手帳参照)に準じて行なった。

オートクレーブを用いて、1～3.36mmのマグネシアクリンカーを152℃の温度、5気圧の水蒸気圧力下に3時間保持し試験した。この試料の重量増加率(重増率)及び粉化率を測定した。

耐スラグ浸食性

粒度5～3mm、3～1mm、1mm以下のマグネシアクリンカーを20:30:50の重量比率で混合し、バインダーとして28°Beの硫酸マグネシウム水溶液を6重量%添加した後、成形圧500kg/cm²で成形し、一昼夜乾燥器内で110℃の温度で乾燥後、酸素-プロパン炉で温度1750℃で1時間焼結させ、角型の焼成マグネシアれんがを作成した。これを戸田超耐火物

鋼製の回転スラグ浸食試験機内に内張りし、転炉スラグ(CaO/SiO₂比=3)を浸食材として温度1700℃×1時間を1サイクルとして10サイクル行なった後、焼成マグネシアれんがが耐火物に対するスラグの浸透(浸潤)層厚さ(mm)及びれんがの溶損量(溶損厚さ、mm)を測定した。

耐スポーリング性

上記耐スラグ浸食性の試験で作成した方法と同様の方法で焼成マグネシアれんがを作成し、戸田超耐火物鋼製の回転スラグ浸食試験機内に内張りし、転炉スラグ(CaO/SiO₂比=3)を浸食材として、温度1600℃×1時間を1サイクルとして5サイクル行なった後、更に、1600℃に0.5時間急熱した後、500℃に急冷する操作を5サイクル行なった後、試料の切断面を観察し、スラグ浸透(浸潤)層と未浸透層との間の亀裂発生の有無及びその程度を、下記の基準で評価した。

AA: 亀裂なし、AB: 微小亀裂が僅かにあり、

BB: 微小亀裂あり、CC: 大きな亀裂あり。

鉱物組成

マグネシアクリンカーを細かく粉砕し、X線ディフラクトメーターを用いて粉末回折法により鉱物組成を同定し、また各鉱物のピーク強度から鉱物の相対的な存在頻度を下記の基準で評価した。

多い+++++>++++>+++>++>+少ない

以下余白

第1表

| | 化学組成(重量%) | | | | | | | 見掛け 気孔率 (%) | 塊密度 (g/cm ³) | クリン結晶 の平均粒径 (μm) |
|------|-----------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------|-----------------------------|------------------------|
| | MgO | CaO | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | ZrO ₂ | | | |
| 実施例1 | 94.41 | 0.85 | 1.80 | 0.09 | 0.10 | 0.14 | 3.47 | 1.0 | 3.44 | 68 |
| 実施例2 | 89.03 | 0.80 | 3.34 | 0.09 | 0.13 | 0.14 | 6.46 | 1.3 | 3.44 | 57 |
| 実施例3 | 79.34 | 0.68 | 6.56 | 0.09 | 0.13 | 0.20 | 12.00 | 1.9 | 3.49 | 50 |
| 実施例4 | 85.65 | 0.77 | 3.20 | 0.08 | 0.10 | 0.15 | 9.95 | 1.6 | 3.48 | 56 |
| 実施例5 | 88.09 | 1.33 | 3.50 | 0.21 | 0.14 | 0.02 | 6.62 | 1.5 | 3.44 | 58 |
| 比較例1 | 59.17 | 0.45 | 13.24 | 0.12 | 0.14 | 0.22 | 26.56 | 8.4 | 3.55 | 43 |
| 比較例2 | 95.34 | 0.85 | 2.98 | 0.12 | 0.14 | 0.35 | 0 | 2.1 | 3.31 | 45 |
| 比較例3 | 85.86 | 0.77 | 5.96 | 0.14 | 0.15 | 0.30 | 6.65 | 11.5 | 3.09 | 45 |

第 1 表 (続き)

| | 耐消化性 | 耐スラグ浸食性 | | 鉱物組成 | | | | 耐スボーリング性 |
|-------|------|---------------|-------------|------------|--------------|--------------|-------------|----------|
| | | 浸透層厚さ (mm) | 溶損量 (mm) | ベリク レース | 立方晶ジ ルコニア | フォルス セライト | モンチ セライト | |
| 実施例 1 | 0.1 | 6 | 10 | ++++ | ++ | + | 認めず | AB |
| 実施例 2 | 0.1 | 4 | 12 | ++++ | ++ | + | 認めず | AA |
| 実施例 3 | 0.1 | 3 | 15 | ++++ | ++ | + | 認めず | AA |
| 実施例 4 | 0.1 | 3.5 | 13 | ++++ | ++ | + | 認めず | AA |
| 実施例 5 | 0.1 | 4 | 12 | ++++ | ++ | + | 認めず | AA |
| 比較例 1 | 0.3 | 3 | 25 | ++++ | ++++ | ++ | 認めず | AA |
| 比較例 2 | 0.5 | 15 | 8 | ++++ | 認めず | + | + | CC |
| 比較例 3 | 0.2 | 8 | 18 | ++++ | ++ | ++ | + | BB |

〔発明の効果〕

本発明のマグネシアクリンカーは、優れた耐消化性、耐スラグ溶損性、耐スラグ浸食性及び耐スボーリング性を有し、特に製鋼用耐火物の原料として有用なマグネシアクリンカーである。

第 1 表の結果から明らかなように、実施例 1～5 で得られた本発明のマグネシアクリンカーは、見掛気孔率が小さく嵩密度が高く、耐消化性に優れており、スラグ浸透層厚さが著しく小さく耐スラグ浸食性が優れており、耐スボーリング性にも著しく優れている。

これに対して、本発明の範囲外の ZrO_2 を多量に含有する比較例 1 で得られたマグネシアクリンカーは、見掛気孔率が大きく、スラグ溶損量が著しく大きく耐スラグ浸食性が劣っている。

ZrO_2 を含有しない比較例 2 で得られたマグネシアクリンカーは、スラグ溶損量は小さいもののスラグ浸透層厚さが著しく大きくスラグの浸透（侵潤）を抑制できず、そのために耐スボーリング性が劣っている。

更に、 MgO 源として死焼酸化マグネシウム（マグネシアクリンカーを使用した比較例 3 で得られたマグネシアクリンカーは、見掛気孔率が大きく、スラグ浸透層厚さ及びスラグ溶損量が何れも大きく耐スラグ浸食性が劣っている。

特許出願人 宇部化学工業株式会社
 特許出願人 新日本製鐵株式会社
 特許出願人 黒崎窯業株式会社
 特許出願人 ハリマセラミック株式会社
 代理人 弁理士 柳川泰男

第1頁の続き

⑦発 明 者 末 川 幸 弘 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎窯業株式会
社内

⑧発 明 者 松 本 修 美 兵庫県高砂市荒井町新浜1丁目3番1号 ハリマセラミツ
ク株式会社内